19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**PARIS** 

N° de publication :

(A n'utiliser que pour le classement et les commandes de reproduction).

72.01439

2.168.137

(21) Nº d'enregistrement national .

(A utiliser pour les palements d'annuités, les demandes de copies officielles et toutes autres correspondances avec l'1.N.P.1.)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

## 1re PUBLICATION

•		
(22) (41)	Date de dépôt	
0	public de la demande B.O.P.I «Listes» n. 35 du 31-8	-1973.
(51)	Classification internationale (Int. Cl.) A 61 k 27/00//C 07 c 149/00;	
. •	C 07 d 5/00, 31/00, 91/00.	
71)	Déposant : DYNACHIM, Société à responsabilité limitée, 16, avenue de Fr	iedland,
	75008 Paris.	
73	Titulaire : Idem 71	
74)	Mandataire :	
54	Dérivés des bis (hydroxy-4 phénylthio) alcanes.	
72	Invention de :	
(33) (32) (31)	Priorité conventionnelle :	

La présente invention se rapporte à des produits industriels nouveaux constitués par des esters dérivés des bis(hydroxy-4 phénylthio) alcanss.

Les composés visés par l'invention sont définis par la formule générale I ci-après :

Dans cette formule, R' représente un reste alcoyle léger ou 15 un atome d'hydrogène ;

R': représente un reste méthyle ou éthyle ;

R::: représente un reste terticamyle ou tertichutyle ;

R<sup>n n</sup> représente un reste alcoyle léger ;

X représente un des restes définis par les formules suivantes :

20

25

5

10

15

20

25

30

35

dans lesquelles la fonction N-oxyde est facultative;
A représente un groupe hydrocarboné divalent saturé ou éthylénique comprenant 1 à 18 atomes de carbone en chaîne droite ou ra-

mifiée et pouvant, facultativement, porter un atome d'oxygène cétonique ou un groupe hydroxy ou un reste phényle, alcoyphényle, aralcoylphényle, arylphényle, acylphényle, alcoxyphényle ou halogénophényle;

B représente un groupe hydrocarboné divalent contenant un à cinq atomes de carbone en chaîne droite ou ramifiée saturée ou éthylénique.

Y représente un atome d'ydrogène ou un reste alcoyle léger.

Z représente une à trois substitutions facultatives pouvant être un ou des restes alcoyle et/ou un ou des restes alcényle et/ou un ou des restes cycloal— coyle et/ou un ou des restes cycloalcényle et/ou un ou des restes aryle et/ou un ou des restes aralcoyle et/ou un ou des restes

aralcényle et/ou un ou des halogènes et/ou un ou des groupes alcoxy et/ou un ou des groupes alcoylthio et/ou un ou des groupes
aryloxy et/ou un ou des groupes aralcoxy et/ou un ou des groupes
arylthio et/ou un ou des groupes aralcoylthio;

R peut aussi représenter un groupe hydrocarboné divalent -CH=CH-CH=CH- joignant deux atomes de carbone vacinaux du noyau benzénique de façon à former un naphtalène pouvant lui-même porter une ou deux substitutions ci-dessus énumérées et, lorsque l'une de ces substitutions est un reste cyclohexyle ou cyclohexenyle, celui-ci pouvant porter une fonction hydroxy- ou oxo et/ou un reste alcoyle ou alcényle;

Les composés de l'invention possèdent des propriétés pharmacodynamiques, hypocholestérolémiantes et hypolipémiantes.

L'invention vise aussi les procédés de fabrication des composés définis par la formule générale ci-dessus.

Ces procédés consistent dans l'action de l'halogènure ou de l'anhydride d'un acide de formule générale X=COOH sur un bis (hydroxy=4 phènylthio) alcane de formule générale VII suivante

dans laquelle R', R', R'' sont tels qu'ils ont été précisés précédemment;

La réaction est effectués, de préférence, dans un liquide inerte servant de solvant ou support, comme par exemple, un hydrocarbure, un éther-oxide, un hétérocycle oxygéné, un N,Ndialcoylamide, ou leurs mélanges ; on opère, de préférence, à une température supérieure à celle de l'ambiente comme, par exemple, celle du reflux du solvant ou support utilisé.

On opère, de préférence, en présence d'une base destinée à fixer l'acide halohydrique déplacé dans la réaction, ladite base pouvant être, par exemple, un hydroxyde ou un carbonate alcalin, une amine tertiaire ou un hétérocycle azoté tertiaire, ces derniers pouvant servir en partie ou en totalité de solvant des réatifs en présence. On peut aussi utiliser un dérivé O-métallique préalablement isolé du bis (hydroxy-4 phénylthio) alcane.

10

15

20

25

## Exemple 1

Bis / (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy 7-4 ditertiobytyl-3.5 phénylthio 7-2.2 propane.

268 grammes (0,5 mole) de bis (ditertiobuty1-3,5 hydroxy-4 phénylthio)-2,2 propane et 101 grammes (1 mole) de triéthylamine sont introduits dans 4 litres de benzène sec ; on ajoute peu à peu 218 grammes (1 mole) de chlorure de (chloro-4 phénoxy)⊶2 mé≕ thy1-2 propionyle; on agite pendant 30 minutes puis porte progressivement au reflux qu'on maintient pendant 30 minutes ; on filtre, sans refroidir, pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine puis évapore le benzène sous pression réduite ; on lave avec un peu de pentane et sèche sous vide.

## Exemple 2

En remplaçant le bis (ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phénylthio) -2,2 propane par une quantité équimoléculaire d'un autre bis 30 (hydroxy-4 phénylthio)alcane, conforme à la formule III, dans la réaction de l'exemple I, on peut, notamment, obtenir les composés Bis//(chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl -3,5 phénylthio\_7-1,1 propane Bis [[(chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-1,1 éthane Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 butane

35

Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 hexane

4

Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertica-myl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 méthyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 isopropyl-3

tertiobuty1-5 phénylthio\_7-1,1 éthans
Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthy1-2 propionoxy\_7-4 isopropy1-3

## Exemple 3

En remplaçant le chlorure de (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2
propionyle, dans la réaction de l'exemple I, par une quantité
équimoléculaire d'un autre chlorure X-CO-C1 conforme à la formule II, on peut, notamment obtenir les composés suivants :
Bis // (chloro-4 phénoxy)acétoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

tertiobuty1-5 phénylthio\_7-2,2 pentane

20 Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis //méthyl-2 (trifluorométhyl-4 phénoxy)-2 propionoxy/-4

ditortiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // (dichloro-2,4 phénoxy)-2 méthy1-2 propionoxy\_7-4 diter
tiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // (méthy1-4 phénoxy)-2 méthy1-2 propionoxy\_7-4 ditertiobu
ty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

30 Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl 3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // (trifluorométhyl-4 phénoxy)-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // méthyl-2 (trifluorométhyl-4 phénoxy)-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // méthyl-4 phénoxy-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis / Ethyl-4 phénoxy-4 valérianoxy 7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio 7-2,2 propans

Bis // Diméthyl-2,4 phénoxy-4 valérianoxy // ditertiobutyl-3,5 phénylthio //-2,2 propans

5 Bis / Diméthyl-2,4 phénoxy-4 pentène-2 oyloxy 7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio 7-2,2 propans

Bis / (chlore-4 phénoxy)-4 méthyl-4 valérianoxy 7-4 ditertion

Bis [[(chloro-4 phénoxy)-4 méthyl-4 valérianoxy\_7-4 ditertio-butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

- Bis // (chloro-4 phénoxy)-4 diméthyl-2,4 valérianoxy\_7-4 diter-
- tiobutyl=3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis // (chloro-4 phénoxy)-4 diméthyl=2,4 pentène=2 oyloxy\_7-4

  ditertiobutyl=3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis // (chloro-4 méthyl=2 phénoxy)-4 diméthyl=2,4 valérianoxy\_7

  -4 ditertiobutyl=3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- 15 Bis // (chloro-4 phénoxy)-4 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis // (chloro-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 péthyl-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis // (chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy\_7-4 di-
- tertiobutyl=3,5 phénylthio\_7=2,2 propans

  Bis // (chloro=4 phénoxy)=4 hydroxy=3 diméthyl=2,4 valérianoxy\_7

  =4 ditertiobutyl=3,5 phénylthio\_7=2,2 propans

  Bis // (chloro=4 phénoxy)=4 oxo=3 diméthyl=2,4 valérianoxy\_7=4

  ditertiobutyl=3,5 phénylthio\_7=2,2 propans
- Bis // (chloro-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy\_7-4
  ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis // (dichloro-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy\_7
  -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis // (dichloro-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy\_7-4
- ditertiobuty1=3,5 phénylthio\_7=2,2 propane

  Bis // (dichloro=2,4 phénoxy)=4 hydroxy=3 méthy1=2 valérianoxy\_7

  =4 ditertiobuty1=3,5 phénylthio\_7=2,2 propane

  Bis // (dichloro=2,4 phénoxy)=4 oxo=3 méthy1=2 valérianoxy\_7=4

  ditertiobuty1=3,5 phénylthio\_7=2,2 propane
- Bis / (dichloro-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 diméthyl-2,4 valérianoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis / (dichloro-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 diméthyl-2,4 valérianoxy\_7
  -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis / (trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valéri-

anoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propene Bis // (trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propene Bis [[(trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy 5 \_74 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propene Bis // (trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy\_7 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [[(diméthyl-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy] -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane 10 Bis [[(diméthyl=2,4 phénoxy)=4 oxo=3 méthyl=4 valérianoxy\_7=4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [[(diméthyl-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy] -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis // (diméthyl-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy/-4 15 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propene Bis [[(méthyl-2 chloro=4 phénoxy)=2 hydroxy=3 méthyl-4 valéri= anoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propene Bis / (méthyl-2 chloro-4 phénoxy)-2 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [[(méthyl-2 chlero-4 phénoxy)-2 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis // (méthyl-2 chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy Bis / a-(méthyl-2.chloro-4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy 7 -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis \[ \sum\_{a=\(\text{méthyl=2 chloro=4 phénoxy}\)} a-(trifluorométhyl=4 phényl) acétoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propene Bis [ a∞(dichloro-2,4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl) acétoxy 7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis / a (diméthyl-2,4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy 7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [[a⊷(chloro-4 phénoxy) a∞(chloro-4 phényl)acétoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [ andiméthyl-2,4 phénoxy) an(chloro-4 phényl)acétoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis / [a∞(trifluorométhyl-4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy\_7 -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis / a-(méthyà-2 trifluorométhyl-4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl) acétoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propene

25

30

35

Bis [[(cyclohexyl=6 naphtyl=2)oxy=2 méthyl=2 propionoxy\_7=4 ditertiobutyl=3,5 phénylthio\_7=2,2 propane

Bis /// (hydroxy-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2\_7oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

- Bis [[ (hydroxy-3 méthyl-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2\_7oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis [[ (hydroxy-3 cyclohexène-1 yl)-6 naphtyl-2\_7oxy-2 méthyl2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis [[ (hydroxy-3 éthyl-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2\_7oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_72,2 propane
  Bis [[ (hydroxy-3 vinyl-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2\_7oxy-2 mé-
  - Bis [[ (hydroxy-3 vinyl-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2\_7oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
    Bis [[ (cyclohexyl-6 naphtyl-2) oxyacétoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5
    phénylthio\_7-2,2 propane

    5. Pio [[ (cyclohexyl-6) paphtyl-2 7 pryecétoxy\_7-4 ditertio-
- Bis /// (oxo-3 cyclohexyl-6)naphtyl-2\_7oxyacétoxy\_7-4 ditertio-butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis /// (oxo-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2\_7oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis /// (oxo-3 cyclohexène-1 yl)-6 naphtyl-2\_7oxyacétoxy\_7-4
  ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis /// (oxo-3 cyclohexène-1 yl)-6 naphtyl-2\_7oxy-2 méthyl-2

Bis \_\_\_\_(oxo-3 cyclohexène-1 y1)-6 naphty1-2\_7oxy-2 méthy1-2 propionoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2propane Exemple 4

## Bis(nicotinovloxy-4 ditertiobuty1-3.5 phénylthio)-2.2 propane

268 grammes (0,5 mole) de bis (ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phénylthio)-2,2 propane et 101 grammes (1 mole) de triéthylamine sont introduits dans 4 litres de benzène sec; on ajoute peu à peu 142 grammes (1 mole) de chlorure de nicotonoyle; on agite pendant 30 minutes puis porte progressivement au reflux qu'on maintient pendant 30 minutes; on filtre, sans refroidir, pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine puis évapore le benzène sous pression réduite; on lave avec un peu de pentane et sèche sous vide.

#### Exemple 5

En remplaçant le bis (ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phénylthio)
-2,2 propane par une quantité équimoléculaire d'un autre vis (hydroxy-4 phénylthio) alcane, conforme à la formule VIII, dans la réaction de l'exemple 4, on peut, notamment, obtenir les composés suivants:

Bis(nicotinoyloxy-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-1,1 propene Bis(nicotinoyloxy)-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio)-1,1 éthane Bis(nicotinoyloxy)-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio)-2,2 butane Bis(nicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-2,2 hexane Bis(nicotinoyloxy)-4 ditertioamyl-3,5 phénylthio)-2,2 propane Bis(nicotinoyloxy)-4 methyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-2,2 pro-Bis(nicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-2,2 propane Bis(nicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-1,1

10

Bis(nicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-2,2 pentane

#### Exemple 6

15 En remplaçant le chlorure de nicotinoyle par une quantité équimoléculaire de chlorure de N-oxyde de nicotinoyle dans les exemples 4 et 5, on peut, notamment, obtenir les composés suivants :

Bis(N-oxynicotinoyloxy-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio)-2,2 propa-

20 Bis(nicotinoyloxy-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-1,1 propane Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-1,1 étha-

Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-2,2 buta-

25

Bis-(N-oxynicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl 3,5 phénylthio)-2,2 hexane

Bis-(N-oxynicotincyloxy)-4 ditertioamyl-3,5 phénylthio)-2,2 pro-

Bis-(N-oxynicotinoyloxy)-4 méthyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-2,2 30 propane

Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-2, 2 propane

Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-1,

35

Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-2, 2 pentane

#### Exemple 7

Bis [ (thiazole-5 carboxy)-4 ditertiobutyl-3.5 phénylthio 7-2.2

#### propane

10

15

20

35

268 grammes (0,5 mole) de bis (ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phènylthio)-2,2 propane et 101 grammes (1 mole) de triéthylamine sont introduits dans 4 litres de benzène sec ; on ajoute peu à peu 148 grammes (1 mole) de chlorure de thiazole-5 carbonyle ; on agite pendant 30 minutes puis porte progressivement au reflux qu'on maintient pendant 30 minutes ; on filtre, sans refroidir, pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine puis évapore le benzène sous pression réduite ; on leve avec un peu de pentane et sèche sous vide.

#### Exemple 8

En remplaçant le bis (ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phènylthio) -2,2 propane par une quantité équimoléculaire d'un autre bis (hydroxy-4 phènylthio)alcane, conforme à la formule VII, dans la réaction de l'exemple 7 on peut, notamment, obtenir les composés suivants :

Bis / (thiazole-5 carboxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phènylthio\_7-1,1 propane

Bis \_ (thiezole=5 carboxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-1,1

Bis ∠ (thiazole=5 carboxy)-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 butans

Bis \_(thiazole=5 carboxy)=4 ditertiobutyl=3,5 phènylthio\_7=2,2

25 Bis / (thiazole-5 carboxy)-4 ditertioamyl-3,5 phènylthio\_7-2,2 propane

Bis / (thiazole=5 carboxy)=4 méthyl=3 tertiobutyl=5 phénylthio\_7=2,2 propans

Bis \_ (thiazole=5 carboxy)=4 isopropyl=3 tertiobutyl=5 phènyl=thio\_7=2,2 propens

Bis / (thiazole-5 carboxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phènylthio 7-1.1 éthane

Bis / (thiazole-5 carboxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phènylthio \_7-2,2 pentane

## Exemple 9

Bis // (methyl-2 benzofuranne=5) oxy-2 methyl-2 propionoxy 7-4 ditertiobutyl-3.5 phenylthio 7-2.2 propane.

268 grammes (0,5 mole) de bis (ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phénylthio)-2,2 propane et 101 grammes (1 mole) de triéthylamine

25

sont introduits dans 4 litres de benzène sec ; on ajoute peu à peu 253 grammes (1 mols) de chlorure de (méthyl-2 benzofuranne-5) oxy-2 méthyl-2 propionyle ; on agite pendant 30 minutes puis porte progressivement au reflux qu'on maintient pendant 30 minutes ; on filtre, sans refroidir, pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine puis évapore le benzène sous pression réduite ; on lave avec un peu de pentane et séche sous vide.

## Exemple 10

En remplaçant le bis (ditertiobuty1-3,5 hydroxy-4 phénylthio)
-2,2 propans par une quantité équimoléculaire d'un autre bis
(hydroxy-4 phénylthio)alcane, conforme à la formule VII, dans la
réaction de l'exemple 9, on peut, notamment, obtenir les composés suivants;
Bis \[ \int \left( \text{méthyl-2 benzofuranne-5} \))oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4
ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-1,1 propans
Bis \[ \int \left( \text{méthyl-2 benzofuranne-5} \))oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4

Bis / (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-1,1 éthane

Bis / (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 butane

Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4
ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 hexane
Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4
ditertioamyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis \( \sum \text{(méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 méthyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis \( \sum \text{(méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis \( \sum \text{(méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio\_7-1,1 éthane

Bis \_\_\_(méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio\_7-2,2 pentane

## Exemple 11

En remplaçant le chlorure de (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionyle, dans la réaction de l'exemple 9, par une quantité équimoléculaire d'un autre chlorure X-CO-C1 conforme à la formule II, on peut, notamment, obtenir les composés suivants :

Bis // (benzofuranne-5)oxy-2 acétoxy 7-4 ditertiobutyl-3,5 phé-nylthio 7-2,2 propane

Bis // (benzofuranne-5)oxy-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // (benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

- Bis // (benzofuranne-5)oxy-2 éthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertio-butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis // (benzofuranne-5)oxy-2 éthyl-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis // (benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 butyroxy\_7-4 ditertiobu-
- tyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis [[(benzofuranne-5)oxy-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis [[(benzofuranne-5)oxy-4 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 éthyl-2 propionoxy\_7-4
  ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 éthyl-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 acétoxy\_7-4 ditertiobutyl
- 20 -3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl
  -3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-4 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl -3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 valérianoxy\_7-4 ditertio-butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-3 propionoxy\_7-4 ditertio-
- butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 acryloyloxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis // (éthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4
  ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis // (isopropy1-2 benzofuranne-5)oxy-2 acétoxy\_7-4 ditertio-buty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis // (isopropy1-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthy1-2 propionoxy\_7
  -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Exemple 12

10

## Bis [[[tétralinyl]=4 phénoxy 7=2 méthyl=2 propionoxy 7=4 di= tertiobuty1-3.5 phén 1thio 7-2.2 propane.

268 grammes (0,5 mole) de bis (ditertiobuty1-3,5 hydroxy-4 phénylthio)-2,2 propane et 54 grammes (1 mole) de méthoxyde de sodium sont introduits dans 5 litres de benzène sec ; on distille un litre de benzène pour éliminer le méthanol déplacé puis on ajoute peu à peu 253 grammes (1 mole) de chlorure de ∠ (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionyle ; on agite pendant 30 minutes puis porte progressivement au reflux qu'on maintient pendant 30 minutes ; on filtre, sans refroidir, pour éliminer le chlorure de sodium, puis évapore le benzène sous pression réduite ; on lave avec un peu de pentane et sèche sous vide.

## Exemple 13

En remplaçant le bis(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phénylthio) 15 -2,2 propane par une quantité équimoléculaire d'un autre bis (hydroxy-4 phénylthio)alcane, conforme à la formule VII, dans la réaction de l'exemple 12, on peut, notamment, obtenir les composés suivants : Bis [[ (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-1,1 propane 20 Bis ∠ ∠ ∠ (tétralinyl-1)-4 phénoxy Z-2 méthyl-2 propionoxy Z-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-1,1 éthane Bis /// (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 butane Bis /// (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 hexane Bis [[[(tétralinyl=1)=4 phénoxy\_7=2 méthyl=2 propionoxy\_7=4 ditertioamy1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [[[(tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 méthyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio\_7-2,2 propane 30 Bis [[ (tétralinyl)-4 phénoxy 7-2 méthyl-2 propionoxy 7-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis /// (tétralinyl-1)-4 phénoxy/7-2 méthyl-2 propionoxy/7-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio\_7-1,1 éthane Bis [[ (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 35

#### Exemple 14

En remplaçant, dans les réactions de l'exemple 12, le chlorure de / (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionyle par une

isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio\_7-2,2 pentane

quantité équimoléculaire d'un autre chlorure d'acide X-CO-C1 dérivé de la formule VI, on peut, notemment, obtenir les composés suivants :

Bis //(tétralinyl-1)-4 phénoxyacétoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5

- 5 phénylthio\_7-1,1 propane
  Bis [[[(tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 propionoxy\_7-4 ditertiobu-tyl-3,5 phénylthio\_7-1,1 propane
  - Bis /// (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-1,1 propane
- 10 Bis [[(tétralinyl-1}-4 phénoxy\_7-2 éthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-1,1 propane
  Bis [[(tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 éthyl-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-1,1 propane
  Bis [[(tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl
- -3,5 phénylthio\_7-1,1 propane

  Bis /// (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-5 valérianoxy\_7-4 ditertio-butyl-3,5 phénylthio\_7-1,1 propane

  Bis /// (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 valérianoxy\_7-4 ditertio-butyl-3,5 phénylthio\_7-1,1 propane
- 20 Bis ///(tétralinyl-1)-4 phénoxy/7-2 acryloxy/7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio/7-1,1 propane

## REVENDICATIONS

1°. Produits industriels constitués par les composés définis par la formule générale I suivante :

10

dens laquelle R<sup>‡</sup> représents un reste alcoyle léger ou un atome d'hydrogène ;

R:: représente un reste méthyle ou éthyle ;
R:: représente un reste tertioamyle ou tertiobutyle ;
R:: représente un reste alcoyle léger ;
X représente un des restes définis par les formules suivantes :

20 (II) 0—A—

(III) N

25

$$(IV) \qquad \qquad (V) \qquad \qquad (S)$$

30

dans lesquelles la fonction N-oxyde est facultative; A représente un groupe hydrocarboné divalent saturé ou éthylénique comprenant 1 à 18 atomes de carbone en chaîne droite ou ramifiée et pouvant, facultativement, porter un atome d'oxygène cétonique ou un groupe hydroxy ou un reste phényle, alcoylphényle, aralcoylphényle, arylphényle, acylphényle, alcoxyphényle ou halogénophényle : B représente un groupe hydrocarboné divalent contenant un à cinq atomes de carbone en chaîne droite ou ramifiée saturée ou éthylé-10 Y représente un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle léger. Z représente une à trois substitutions facultatives pouvant être un ou des restes alcoyle et/ou un ou des restes alcényle et/ou un ou des restes trifluorométhyle et/ou un ou des restes cycloalcoyle et/ou un ou des restes cycloalcényle et/ou un ou des restes aryle et/ou un ou des restes aralcoyle et/ou un ou des restes aralcényle et/ou un ou des halogènes et/ou un ou des groupes al⊷ coxy et/ou un ou des groupes alcoylthio et/ou un ou des groupes aryloxy et/ou uh ou des groupes aralcoxy et/ou un ou des groupes arylthio et/où un ou des groupes aralcoylthio ; 20 R peut aussi représenter un groupe hydrocarboné divalent -CH=CH-CH=CH- joignant deux atomes de carbone vicinaux du noyau benzénique de façon à former un naphtatène pouvant lui-même porter une ou deux substitutions ci-dessus énumérées et, lorsque l'une de ces substitutions est un reste cyclohexyle ou cyclohexenyle, ce-25 lui-ci pouvant porter une fonction hydroxy-ou oxo et/ou un reste alcoyle ou alcényle ; 2°. Produit industriel conforme à la première revendication constitué par la Bis // (chloro-4 phényl)-2 propionoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane 30 3º. Produits industriels conformes à la première revendication constitués par les composés suivants : Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-1,1 propane Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobu-35 tyl-3,5 phénylthio\_7-1,1 éthane

Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobu-

Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobu-

tyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 butane

tyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 hexane

Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertioamyl -3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy/J-4 méthyl-3 ter

- 5 tiobutyl-5 phénylthio\_7-2,2 propane
  - Bis \( \( \( \text{chloro} \)-4 phénoxy\)-2 méthyl-2 propionoxy\( \text{7-4} \) isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio\( \text{7-2,2} \) propane
  - Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio\_7-1,1 éthene
- Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio\_7-2,2 pentene
  - 4°. Produits conformes à la première revendication constitués par les composés suivants :
  - Bis [ (chloro-4 phénoxy)acétpxy 7-4 ditertiobutyl-3,5 phényl-
- 15 thio\_7-2,2 propens
  - Bis \( \sum\_{\text{(chloro-4 phénoxy)-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5} \)
    phénylthio\_7-2,2 propane
  - Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- 20 Bis // méthyl-2 (trifluorométhyl-4 phénoxy)-2 propionoxy\_7-4 distributyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  - Bis [ (dichloro-2,4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy 7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  - Bis // (méthyl-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobu-
- 25 tyl=3,5 phénylthio\_7=2,2 propane
  Bis // (chloro=4 phénoxy)=2 butyroxy 7-4
  - Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénnylthio\_7-2,2 propene
  - Bis // (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 butyroxy/7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio/7-2,2 propens
- 30 Bis // (trifluorométhyl-4 phénoxy)-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propene
  - Bis // méthyl-2 (trifluorométhyl-4 phénoxy)-2 butyroxy\_7-4 diter tiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  - Bis // méthyl-4 phénoxy-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phé-
- 35 nylthio\_7⊸2,2 propane
  - Bis <u>[Ethyl-4 phénoxy-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane</u>
  - Bis // Diméthyl-2,4 phénoxy-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis / Diméthyl-2,4 phénoxy-4 pentène-2 oyloxy -4 ditertiobutyl -3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [[(chloro-4 phénoxy)-4 méthyl-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [[(chloro-4 phénoxy)-4 diméthyl-2,4 valérianoxy]-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis // (chloro-4 phénoxy)-4 diméthyl-2,4 pentène-2 oyloxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis // (chloro-4 méthyl-2 phénoxy)-4 diméthyl-2,4 valérianoxy/ -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis // (chloro-4 phénoxy)-4 butyroxy 7-4 ditertiobutyl-3,5 phés nvlthio 7-2,2 propans 5º. Produits conformes à la première revendication constitués par les composés suivants : Bis // (chloro-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis // (chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propens Bis // (chloro-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 diméthyl-2, valérianoxy/ -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane 20 Bis // (chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 diméthyl-2,4 valérianoxy/-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio 7-2,2 propane Bis [[(chloro∞4 phénoxy)ω4 hydroxyω3 méthyl-2 valérianoxy\_7ω4 ditertiobutyl=3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [[(dichloro-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy\_] -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [[(dichloro-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [[(dichloro-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy\_7 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis // (dichloro-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis // (dichloro∞2,4 phénoxy)∞4 hydroxy∞3 diméthyl-2,4 valérianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propene Bis // (dichloro-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 diméthyl-2,4 valérianoxy/ -4dmtertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis // (trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valéri-

anoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // (trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valéri-

anoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [[(trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy\_7 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis // (trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy J-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propans Bis [[(diméthyl-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy\_] -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [[(diméthyl-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [[(diméthyl-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy\_7 10 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis // (diméthyl-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [ [methyl-2 chloro-4 phenoxy]-2 hydroxy-3 methyl-4 valerianoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propene 15 Bis // (méthyl-2 chloro-4 phénoxy)-2 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy\_7-2,2 propane Bis [[(méthyl-2 chloro-4 phénoxy)-2 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy 7-4 ditartiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis // (méthyl-2 chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy \_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propame 6°. Produits conformes à la première revendisation consitués par les composés suivants : Bis / a-(méthy1-2 chloro-4 phémoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy Bis / a-(méthyl-2 chloro-4 phénoxy) a-(trifluorométhyl-4 phényl) acétoxy 7-4 ditertiobutyl 3,5 phénylthio 7-2,2 propane Bis [[a∞(dichloro∞2,4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis / a-(diméthyl-2,4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy\_744 30 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis [ am(chloro-4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy 7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propans Bis / (diméthoxy-2,4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane 35 Bis / a-(trifluorométhyl-4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy \_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_72,2 propene Bis / La-(méthyl-2 trifluorométhyl-4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl) acétoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

- 7°. Produits conformes à la première revendication constitués par les composés suivants :
- Bis // (cyclohexyl-6 naphtyl-2)oxy-2 méthyl-2 propionoxy 7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio 7-2,2 propane
- Bis [[(hydroxy-3 cyclohexy1)=6 naphty1-2\_7oxy-2 méthy1-2 propionoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phény1thio\_7-2,2 propane

  Bis [[(hydroxy-3 méthy1-3 cyclohexy1)=6 naphty1-2\_7oxy-2 méthy1-2 propionoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phény1thio\_7-2,2 propane

  Bis [[(hydroxy-3 cyclohexène-1 y1)=6 naphty1-2\_7oxy-2 méthy1-2]
- 2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis /// (hydroxy-3 éthyl-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2\_7oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis /// (hydroxy-3 vinyl-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2/oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- Bis // (cyclohexyl-6 naphtyl-2)oxyacétoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  Bis /// (oxo-3 cyclohexyl-6)naphtyl-2\_7oxyacétoxy\_7-4 ditertio-

butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
Bis \_\_\_\_\_(oxo-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2\_7oxy-2 méthyl-2 propio-

- noxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

  Bis \[ \bigcup \bigcup \cdot \c
- 8°. Produit industriel conforme à la première revendication constitué par le Bis /// (tétralinyl-1)-4 phénoxy\_7-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane.
  9°. Produits conformes à la première revendication constitués par les composés suivants :
- Bis [ (tétralinyl-1)-4 phénoxy 7-2 méthyl-2 propionoxy 7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio 7-1,1 propane

  Bis [ (tétralinyl-1)-4 phénoxy 7-2 méthyl-2 propionoxy 7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio 7-1,1 éthane

  Bis [ (tétralinyl-1)-4 phénoxy 7-2 méthyl-2 propionoxy 7-4
- ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 butane

  Bis [[(tétraliny1-1)-4 phénoxy\_7-2 méthy1-2 propionoxy\_7-4
  ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 hexane

  Bis [[(tétraliny1-1)-4 phénoxy\_7-2 méthy1-2 propionoxy\_7-4
  ditertioamy1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 hexane Bis / (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertioamy1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 méthyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis // (méthy1-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthy1-2 propionoxy\_7-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio\_7-1,1 éthane Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy/-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio\_7-2,2 pentane 13°. Produits industriels conformes à la première revendication constitués par les composés suivants : Bis [[(benzofuranne-5)oxy-2 acétoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane Bis // (benzofuranne-5)oxy-2 propionoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7⊷2,2 propane Bis // (benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

buty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // (benzofuranne-5)oxy-2 éthy1-2 propionoxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // (benzofuranne-5)oxy-2 éthy1-2 butyroxy\_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // (benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl
-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
Bis // (benzofuranne-5)oxy-2 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5
phénylthio\_7-2,2 propane
Bis // (benzofuranne-5)oxy-4 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phén

nylthio\_7-2,2 propane

Bis \_\_\_ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 éthyl-2 propionoxy\_7-4 di
tertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis \_\_\_ (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 éthyl-2 butyroxy\_7-4 di
tertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis \[ \( \left(\text{méthyl=2 benzofuranne=5}\)) \( \text{oxy=7=4 ditertiobutyl=3,5 phénylthio\_7=2,2 propane} \)

Bis \[ \left(\text{méthyl=2 benzofuranne=5}\)) \( \text{oxy=2 propionoxy\_7=4 ditertio=butyl=3,5 phénylthio\_7=2,2 propane} \)

Bis \[ \left(\text{méthyl=2 benzofuranne=5}\)) \( \text{oxy=2 butyroxy\_7=4 ditertiobu=butyl=3,5 phénylthio\_7=2,2 propane} \)

tyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-4 butyroxy\_7-4 ditertiobutyl
-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane

Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 valérianoxy\_7-4 ditertio-

- 5 butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  - Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-3 propionoxy\_7-4 ditertio-butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  - Bis // (méthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 acryloyloxy\_7-4 ditertio-butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
- 10 Bis // (éthyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 méthyl-2 propionoxy\_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  - Bis // (isopropyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 acétoxy\_7-4 ditertio-butyl-3,5 phénylthio\_7-2,2 propane
  - Bis //(isopropyl-2 benzofuranne-5)oxy-2 methyl-2 propionoxy\_7
- 15 -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio\_7-2,2 propene
  - 14°. Produit industriel conforme à la première revendication constitué par le Bis (nicotinoyl-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-2,2 propane
  - 15°. Produits industriels conformes à la première revendication
- constitués par les composés suivents :

  Bis (nicotinoyloxy-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-1,1 propene

  Bis (nicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-1,1 éthene

  Bis(nicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-2,2 butane

Bis(nicotinoyloxy)-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio)-2,2 hexane

- 25 Bis(nicotinoyloxy)-4 ditertioamyl-3,5 phénylthio)-2,2 propane
  Bis(nicotinoyloxy)-4 méthyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-2,2 propane
  pane
  - Bis(nicotinoyloxy)⊶4 isopropyl⊸3 tertiobutyl-5 phénylthio)⊸2,2 propane
- 30 Bis(nicotinoyloxy)=4 isopropyl=3 tertiobutyl=5 phénylthio)=1,1 éthane
  - Bis(nicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-2,2 pentane
- 16°. Produits industriels conformes à la première revendication constitués par les composés suivants :
  - Bis(N-oxynicotinoyloxy-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-2,2 propane
  - Bis(nicotinoyloxy=4 ditertiobutyl=3,5 phénylthio)=1,1 propane Bis(N=oxynicotinoyloxy)=4 ditertiobutyl=3,5 phénylthio)=1,1

éthane

Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-2,2 butane Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio)-2,2 hexane

5 Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 ditertiosmyl-3,5 phénylthio)-2,2 propane
Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 méthyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-2,2

propane
Bis(N=oxynicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)=

10 2,2 propane

Bis(N⊷oxynicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)1.1 éthane

Bis(N-oxynicotinoyloxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio)-2,2 pentane

- 15 17°. Produit industriel conforme à la première revendication constitué par le Bis / (thiazole-5 carboxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio / -2,2 propane
  - 18°. Produits industriels conformes à la première revendication constitués par les composés suivants :
- 20 Bis / (thiazole=5 carboxy)=4 ditertiobutyl=3,5 phénylthio\_7=1,1 propane

Bis \_ (thiazole=5 carboxy)=4 ditertiobutyl=3,5 phénylthio\_7=1,1

Bis / (thiazole-5 carboxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phènylthio\_7-2,2

25 butane

Bis / (thiazole-5 carboxy)-4 ditertiobutyl-3,5 phènylthio\_7-2,2 hexane

Bis ∠(thiazole-5 carboxy)-4 ditertioamyl-3,5 phènylthio\_7-2,2 propane

- 30 Bis / (thiazole=5 carboxy)-4 máthyl=3 tertiobutyl=5 phènylthio\_7=2,2 propane
  - Bis  $\angle$  (thiazole-5 carboxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio  $\angle$ 7-1,1 éthane
- Bis ∠ (thiazole-5 carboxy)-4 isopropyl-3 tertiobutyl-5 phénylthio

  35 \_7-2,2pêntane
  - 19°. Procédé de fabrication consistant dans l'action d'un halogé÷ nure ou d'un anhydride dérivé d'un acide de formule générale X-COOH, X étant comme il est dit dans la première revendication, sur un bis (hydroxy-4 phénylthio)alcane défini par la formule

générale VII suivante :

dans laquelle  $R^1$ ,  $R^{n_1}$ ,  $R^{n_2}$ , et  $R^{n_{-1}}$  sont comme il est dit dans la première revendication.

10 20°. Procédé conforme à la revendication 19 caractérisé par la présente dans le milieu réactionnel d'une base minérale ou d'une amine tertiaire ou d'un hétérocycle azoté tertiaire.

21°. Procédé conforme à la revendication 19 caractérisé par l'emploi d'un dérivé O-métallique du bis (hydroxy-4 phénylthio) al-

15 cane de formule VII.

# ENGLISH TRANSLATION OF FR 2.168.137

The present invention relates to novel industrial products composed of esters derived from bis(4-hydroxyphenylthio)alkanes.

5 The compounds targeted by the invention are defined by the general formula I below:

10 In this formula, R' represents a light alkyl residue or a hydrogen atom;

R" represents a methyl or ethyl residue;

 $R^{\prime\prime\prime}$  represents a tert-amyl or tert-butyl residue;

R"" represents a light alkyl residue;

15 X represents one of the residues defined by the following formulae:

$$(1V) \qquad \qquad V \qquad V \qquad \qquad V \qquad$$

in which the N-oxide functional group is optional;

A represents a saturated or ethylenic divalent hydrocarbonaceous group comprising 1 to 18 straight- or
branched-chain carbon atoms which can optionally carry
a ketone oxygen atom or a hydroxyl group or a phenyl,
alkylphenyl, aralkylphenyl, arylphenyl, acylphenyl,
alkoxyphenyl or halophenyl residue;

B represents a divalent hydrocarbonaceous group comprising 1 to 5 carbon atoms in a straight or branched and saturated or ethylenic chain;

Y represents a hydrogen atom or a light alkyl residue;
Z represents one to three optional substitutions which can be one or more alkyl residues and/or one or more alkenyl residues and/or one or more trifluoromethyl residues and/or one or more cycloalkyl residues and/or one or more cycloalkenyl residues and/or one or more aryl residues and/or one or more aralkyl residues and/or one or more aralkenyl residues and/or one or more halogens and/or one or more alkoxy groups and/or one or more alkylthio groups and/or one or more aryloxy groups and/or one or more aralkoxy groups and/or one or more aryloxy groups and/or one or more aralkylthio groups and/or one or more aralkylthio

25 groups;

15

20

R can also represent a divalent hydrocarbonaceous group -CH=CH-CH=CH- which joins two vicinal carbon atoms of the benzene nucleus so as to form a naphthalene, which can itself carry one or two substitutions listed above and, when one of these substitutions is a cyclohexyl or cyclohexenyl residue, the latter can carry a hydroxyl or oxo functional group and/or an alkyl or alkenyl residue.

10 The compounds of the invention have pharmacodynamic, hypocholesterolemic and hypolipidemic properties.

The invention is also targeted at the processes for the manufacture of the compounds defined by the above general formula.

15

20

formula VII

These processes consist of the action of the halide or anhydride of an acid of general formula X-COOH on a bis(4-hydroxyphenylthio)alkane of following general

in which R', R", R"' and R"" are as were specified  $\mbox{\footnote{A}}$  previously.

The reaction is preferably carried out in an inert liquid which acts as solvent or vehicle, such as, for example, a hydrocarbon, an ether, an oxygenated heterocycle, an N,N-dialkylamide or their mixtures; the reaction is preferably carried out at a temperature greater than ambient temperature, such as, for example, that of the reflux of the solvent or vehicle used.

The reaction is preferably carried out in the presence of a base intended to fix the hydrohalic acid displaced in the reaction, it being possible for said base to be, for example, an alkaline hydroxide or carbonate, a tertiary amine or a tertiary nitrogenous heterocycle, it being possible for the latter to act partially or completely as solvent for the reactants present. Use may also be made of an O-metallic derivative, isolated beforehand, of the bis(4-hydroxyphenylthio)alkane.

## Example 1

## 20 <u>2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3,5-</u> di(tert-butyl)phenylthio]propane

268 grams (0.5 mol) of 2,2-bis(3,5-di(tert-butyl)-4-hydroxyphenylthio)propane and 101 grams (1 mol) of triethylamine are introduced into 4 liters of dry benzene; 216 grams (1 mol) of 2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionyl chloride are slowly added; the mixture is stirred for 30 minutes and gradually brought to

25

reflux, which reflux is maintained for 30 minutes; the mixture is filtered, without cooling, to remove the triethylamine hydrochloride and then the benzene is evaporated under reduced pressure; the residue is washed with a small amount of pentane and dried under vacuum.

## Example 2

- 10 By replacing 2,2-bis[3,5-di(tert-butyl)-4-hydroxy-phenylthio]propane with an equimolecular amount of another bis(4-hydroxyphenylthio)alkane in accordance with the formula III in the reaction of Example 1, it is possible in particular to obtain the following
- 15 compounds:

5

- 1,1-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 1,1-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]ethane
- 20 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3,5di(tert-butyl)phenylthio]butane
  - 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]hexane
  - 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3,5-
- 25 di(tert-amyl)phenylthio]propane
  - 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane

2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane
1,1-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]ethane
5 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]pentane

## Example 3

- 10 By 2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionyl replacing chloride Example 1 in the reaction of with an equimolecular amount of another chloride X-CO-Cl in accordance with the formula II, it is possible in particular to obtain the following compounds:
- 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  - 2,2-Bis[4-[(4-chlorophenoxy)propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  - 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3,5-
- 20 di(tert-butyl)phenylthio]propane
  - 2,2-Bis[4-[2-methyl-2-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  - 2,2-Bis[4-[2-(2,4-dichlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-
  - 3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 25 2,2-Bis[4-[2-(4-methylphenoxy)-2-methylpropionoxy]-3,5di(tert-butyl)phenylthio]propane
  - 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)butyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

- 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylbutyroxy]-3,5di(tert-butyl)phenylthio]propane
  2,2-Bis[4-[2-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)butyroxy]-3,5di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 5 2,2-Bis[4-[2-methyl-2-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)butyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  2,2-Bis[4-[4-methyl-4-phenoxyvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-ethyl-4-phenoxyvalerianoxy]-3,5-di(tert-
- butyl)phenylthio]propane
  2,2-Bis[4-[2,4-dimethyl-4-phenoxyvalerianoxy]-3,5di(tert-butyl)phenylthio]propane
  2,2-Bis[4-[2,4-dimethyl-4-phenoxy-2-pentenoyloxy]-3,5-

di(tert-butyl)phenylthio]propane

- 2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-4-methylvalerianoxy]3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-2,4dimethylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 20 2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-2,4-dimethyl-2pentenoyloxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  2,2-Bis[4-[4-(4-chloro-2-methylphenoxy)-2,4-dimethylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)butyroxy]-3,5-di(tert-
- 25 butyl)phenylthio]propane
  2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-4-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

```
2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-oxo-4-methylvalerian-
    oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-2,4-dimethyl-
    valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
5
    2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-oxo-2,4-dimethyl-
    valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-2-methyl-
    valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-hydroxy-4-methyl-
10
    valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-oxo-4-methyl-
    valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-hydroxy-2-methyl-
    valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
15
    2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-oxo-2-methyl-
    valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-hydroxy-2,4-di-
    methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-oxo-2,4-dimethyl-
20
    valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[4-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-3-hydroxy-4-
    methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[4-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-3-hydroxy-2-
    methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
25
    2,2-Bis[4-[4-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-3-oxo-4-
    methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2.2-Bis[4-[4-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-3-oxo-2-
    methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
```

```
2,2-Bis[4-[4-(2,4-dimethylphenoxy)-3-hydroxy-4-methyl-
    valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[4-(2,4-dimethylphenoxy)-3-oxo-4-methyl-
    valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
5
    2,2-Bis[4-[4-(2,4-dimethylphenoxy)-3-hydroxy-2-methyl-
    valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[4-(2,4-dimethylphenoxy)-3-oxo-2-methyl-
    valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-4-
10
    methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-2-
    methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-3-oxo-4-methyl-
    valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
15
    2,2-Bis[4-[4-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-3-oxo-2-methyl-
    valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[\alpha-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-\alpha-(4-chloro-
    phenyl) acetoxy]-3,5-di(tert-butyl) phenylthio] propane
    2,2-Bis[4-[\alpha-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-\alpha-(4-(tri-
20
    fluoromethyl)phenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenyl-
    thio]propane
    2,2-Bis [4-[\alpha-(2,4-dichlorophenoxy)-\alpha-(4-chlorophenyl)-
    acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[\alpha-(2,4-dimethylphenoxy)-\alpha-(4-chlorophenyl)-
25
    acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[\alpha-(4-chlorophenoxy)-\alpha-(4-chlorophenyl)-
    acetoxy]3,5-di(tert-butyl)phenylthio)propane
```

```
2,2-Bis[4-[\alpha-(2,4-dimethylphenoxy)-\alpha-(4-chlorophenyl)-
    acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[\alpha-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-\alpha-(4-chloro-
    phenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[\alpha-(2-methyl-4-(trifluoromethyl)phenoxy)-\alpha-
    (4-chlorophenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-
    propane
    2,2-Bis[4-[2-(6-cyclohexyl-2-naphthyl)oxy-2-methyl-
    propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
10
    2,2-Bis[2-[6-(3-hydroxycyclohexyl)-2-naphthyl]oxy-2-
    methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)propane
    2,2-Bis[4-[2-[6-(3-hydroxy-3-methylcyclohexyl)-2-
    naphthyl)oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)-
    phenylthio]propane
15
    2,2-Bis[4-[2-[6-(3-hydroxy-1-cyclohexenyl)-2-
    naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-
    butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-[6-(3-hydroxy-3-ethylcyclohexyl)-2-
    naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)-
20
    phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-[6-(3-hydroxy-3-vinylcyclohexyl)-2-
    naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)-
    phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-(6-cyclohexyl-2-naphthyl)oxyacetoxy]-3,5-
25
    di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[[6-(3-oxocyclohexyl)-2-naphthyl]oxyacetoxy]-
    3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
```

2,2-Bis[4-[2-[6-(3-oxocyclohexyl)-2-naphthyl]oxy-2methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
2,2-Bis[4-[[6-(3-oxo-1-cyclohexenyl)-2-naphthyl]oxyacetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
2,2-Bis[4-[2-[6-(3-oxo-1-cyclohexenyl)-2-naphthyl]oxy2-methylpropionoxy]-3,5-di(tertbutyl)phenylthio]propane

## Example 4

## 2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tertbutyl)phenylthio)propane

10

(0.5 mol) of 2,2-bis(3,5-di(tert-butyl)-4-268 grams hydroxyphenylthio)propane and 101 grams (1 mol) 15 triethylamine are introduced into 4 liters of dry benzene; 142 grams (1 mol) of nicotinoyl chloride are gradually added; the mixture is stirred for 30 minutes and then gradually brought to reflux, which reflux is maintained for 30 minutes; the mixture is filtered, 20 without cooling, to remove the triethylamine hydrochloride and then the benzene is evaporated under reduced pressure; the residue is washed with a small amount of pentane and dried under vacuum.

## 25 Example 5

By replacing 2,2-bis(3,5-di(tert-butyl)-4-hydroxy-phenylthio)propane with an equimolecular amount of

another bis(4-hydroxyphenylthio)alkane in accordance with the formula VIII in the reaction of Example 4, it is possible in particular to obtain the following compounds:

- 5 1,1-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)propane
  - 1,1-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)ethane
  - 2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)-
- 10 butane
  - 2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)-hexane
  - 2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-amyl)phenylthio)propane
- 2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio)propane
  - 2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3-isopropyl-5-(tert-butyl)-phenylthio)propane
  - 1,1-Bis(4-nicotinoyloxy-3-isopropyl-5-(tert-butyl)-
- 20 phenylthio)ethane
  - 2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3-isopropyl-5-(tert-butyl)-phenylthio)pentane

## Example 6

25

By replacing nicotinoyl chloride with an equimolecular amount of an N-oxide of nicotinoyl chloride in

Examples 4 and 5, it is possible in particular to obtain the following compounds:

- 2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)propane
- 5 1,1-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tertbutyl)phenylthio)propane
  - 1,1-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)ethane
  - 2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-
- 10 butyl)phenylthio)butane
  - 2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)hexane
  - 2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-amyl)phenyl-thio)propane
- 2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio)propane
  - 2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio)propane
  - 1,1-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-
- 20 butyl)phenylthio)ethane
  - 2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio)pentane

### Example 7

25 <u>2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane</u>

268 grams (0.5 mol) of 2,2-bis(3,5-di(tert-butyl)-4hydroxyphenylthio)propane and 101 grams (1 mol) of triethylamine are introduced into 4 liters of dry benzene; 148 grams (1 mol) of 5-thiazolecarbonyl chloride are gradually added; the mixture is stirred for 30 minutes and then gradually brought to reflux, which reflux is maintained for 30 minutes; the mixture is filtered, without cooling, in order to remove the triethylamine hydrochloride and then the benzene is evaporated under reduced pressure; the residue washed with a small amount of pentane and dried under vacuum.

# Example 8

15

20

10

5

By replacing 2,2-bis(3,5-di(tertbutyl)-4-hydroxyphenyl-thio)propane with an equimolecular amount of another bis(4-hydroxyphenylthio)alkane in accordance with the formula VII in the reaction of Example 7, it is possible in particular to obtain the following compounds:

- 1,1-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-butyl)-phenylthio]propane
- 1,1-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-butyl)-
- 25 phenylthio]ethane
  - 2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-butyl)-phenylthio]butane

- 2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-butyl)-phenylthio]hexane
- 2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-amyl)-phenylthio]propane
- 5 2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane
  - 2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane
  - 1,1-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-
- 10 butyl)phenylthio]ethane

20

25

2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]pentane

# Example 9

15 <u>2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-</u>
methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

268 grams (0.5 mol) of 2,2-bis(3,5-di(tert-butyl)-4-hydroxyphenylthio)propane and 101 grams (1 mol) of dry ethylamine are introduced into 4 liters of dry benzene; 253 grams (1 mol) of 2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionyl chloride are gradually added; the mixture is stirred for 30 minutes and then gradually brought to reflux, which reflux is maintained for 30 minutes; the mixture is filtered, without cooling, in order to remove the triethylamine hydrochloride and then the benzene is evaporated under reduced pressure;

the residue is washed with a small amount of pentane and dried under vacuum.

### Example 10

5

10

By replacing 2,2-bis(3,5-di(tert-butyl)-4-hydroxy-phenylthio)propane with an equimolecular amount of another bis(4-hydroxyphenylthio)alkane in accordance with the formula VII in the reaction of Example 9, it is possible in particular to obtain the following compounds:

1,1-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
1,1-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-

- propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]ethane
  2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]butane
  2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]hexane
- 20 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-amyl)phenylthio]propane
  2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane
  2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-
- 25 propionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane

1,1-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-propionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]ethane

2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-propionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]-pentane

5

#### Example 11

2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-Ву replacing methylpropionyl chloride in the reaction of Example 9 with an equimolecular amount of another chloride 10 X-CO-Cl in accordance with the formula II, possible in particular to obtain the following compounds:

- 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxyacetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxypropionoxy]-3,5-di(tertbutyl)phenylthio]propane
  - 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  - 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofury1)oxy-2-ethylpropionoxy]-3,5-
- 20 di(tert-butyl)phenylthio]propane
  - 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxy-2-ethylbutyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  - 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxy-2-methylbutyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 25 2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxybutyroxy]-3,5-di(tertbutyl)phenylthio]propane
  - 2,2-Bis[4-[4-(5-benzofuryl)oxybutyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

```
2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)]]
    propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)]]
    butyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)]] oxyacetoxy]-3,5-
    di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)] oxypropionoxy]-3,5-
    di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxybutyroxy]-3,5-
10
    di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[4-(2-methyl-5-benzofuryl)] oxybutyroxy]-3,5-
    di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxyvalerianoxy]-
    3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
15
    2,2-Bis[4-[3-(2-methyl-5-benzofuryl)] oxypropionoxy]-3,5-
    di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxyacryloyloxy]-
    3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-(2-ethyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-
20
    propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-(2-isopropyl-5-benzofuryl)] oxyacetoxy]-3,5-
    di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-(2-isopropyl-5-benzofuryl)oxy-2-methyl-
    propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
```

#### Example 12

25

2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetraliny1)phenoxy]-2methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

268 grams (0.5 mol) of 2,2-bis(3,5-di(tert-butyl)-4hydroxyphenylthio)propane and 54 grams (1 mol) of sodium methoxide are introduced into 5 liters of dry benzene; one liter of benzene is distilled off in order to remove the displaced methanol and then 253 grams 2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-(1 mol) of methylpropionyl chloride are gradually added; mixture is stirred for 30 minutes and then gradually 10 brought to reflux, which reflux is maintained for 30 minutes; the mixture is filtered, without cooling, in order to remove the sodium chloride and then the benzene is evaporated under reduced pressure; the residue is washed with a small amount of pentane and 15 dried under vacuum.

### Example 13

Ву replacing 2,2-bis(3,5-di(tert-butyl)-4hydroxyphenylthio) propane with an equimolecular amount of another bis(4-hydroxyphenylthio)alkane in accordance with the formula VII in the reaction of Example 12, it is possible in particular to obtain the following compounds: 1,1-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpro-10 pionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane 1,1-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]ethane 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]butane 15 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]hexane 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-amyl)phenylthio]propane 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpro-20 pionoxy]-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane 1,1-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]ethane 25 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]pentane

#### Example 14

```
By replacing, in the reactions of Example 12, 2-[4-(1-
    tetralinyl)phenoxy]-2-methylpropionyl chloride with an
    equimolecular amount of another acid chloride X-CO-Cl
 5
    derived from the formula VI, it is possible
    particular to obtain the following compounds:
    2,2-Bis[4-[4-(1-tetralinyl)phenoxyacetoxy]-3,5-di(tert-
    butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]propionoxy]-3,5-
10
    di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetraliny1)phenoxy]-2-
    methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-
15
    ethylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-ethyl-
    butyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]butyroxy]-3,5-
    di(tert-butyl)phenylthio]propane
20
    2,2-Bis[4-[5-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]valerianoxy]-3,5-
    di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]valerianoxy]-3,5-
    di(tert-butyl)phenylthio]propane
    2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]acryloyloxy]-3,5-
25
    di(tert-butyl)phenylthio]propane
```

# CLAIMS

1. Industrial products composed of the compounds defined by the following general formula I:

5

in which

R' represents a light alkyl residue or a hydrogen

10 atom;

R" represents a methyl or ethyl residue;

R"' represents a tert-amyl or tert-butyl residue;

R"" represents a light alkyl residue;

 $\ensuremath{\mathtt{X}}$  represents one of the residues defined by the

15 following formulae:

5

in which the N-oxide functional group is optional; A represents a saturated or ethylenic divalent hydrocarbonaceous group comprising 1 straight- or branched-chain carbon atoms which can optionally carry a ketone oxygen atom hydroxyl group а phenyl, alkylphenyl, or aralkylphenyl, arylphenyl, acylphenyl, alkoxyphenyl or halophenyl residue;

B represents a divalent hydrocarbonaceous group comprising 1 to 5 carbon atoms in a straight or branched and saturated or ethylenic chain;

Y represents a hydrogen atom or a light alkyl residue;

Z represents one to three optional substitutions which can be one or more alkyl residues and/or one or more alkenyl residues and/or one or more

trifluoromethyl residues and/or one or more and/or cycloalkyl residues one or more cycloalkenyl residues and/or one or more aryl residues and/or one or more aralkyl residues and/or one or more aralkenyl residues and/or one or more halogens and/or one or more alkoxy groups and/or one or more alkylthio groups and/or one or more aryloxy groups and/or one or more aralkoxy groups and/or one or more arylthio groups and/or one or more aralkylthio groups;

R can also represent a divalent hydrocarbonaceous group -CH=CH-CH=CH- which joins two vicinal carbon atoms of the benzene nucleus so as to form a naphthalene, which itself can carry one or two substitutions listed above and, when one of these substitutions is a cyclohexyl or cyclohexenyl residue, the latter can carry a hydroxyl or oxo functional group and/or an alkyl or alkenyl residue.

20

5

10

15

2. Industrial product in accordance with the first claim, composed of 2,2-bis[4-[2-(4-chlorophenyl)propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane.

25

3. Industrial products in accordance with the first claim composed of the following compounds:

1,1-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane 1,1-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]ethane 5 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]butane 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]hexane 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropion-10 oxy]-3,5-di(tert-amyl)phenylthio]propane 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane 15 1,1-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]ethane 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]pentane.

20 4. Products in accordance with the first claim composed of the following compounds: 2,2-Bis[4-[(4-chlorophenoxy)acetoxy]-3,5-di(tertbutyl) phenylthio] propane 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)propionoxy]-3,5-di-25 (tert-butyl)phenylthio]propane 2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

```
2,2-Bis[4-[2-methyl-2-(4-(trifluoromethyl)-
         phenoxy) propionoxy] -3, 5-di (tert-butyl) phenylthio] -
         propane
         2,2-Bis[4-[2-(2,4-dichlorophenoxy)-2-methylpro-
 5
         pionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[2-(4-methylphenoxy)-2-
         methylpropionoxy]-3,5-di(tert-
         butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)butyroxy]-3,5-di-
10
         (tert-butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[2-(4-chlorophenoxy)-2-methylbutyroxy]-
         3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[2-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-
         butyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
15
         2,2-Bis[4-[2-methyl-2-(4-(trifluoromethyl)-
         phenoxy) butyroxy]-3,5-di(tert-butyl) phenylthio]-
         propane
         2,2-Bis[4-[4-methyl-4-phenoxyvalerianoxy]-3,5-di-
         (tert-butyl)phenylthio]propane
20
         2,2-Bis[4-[4-ethyl-4-phenoxyvalerianoxy]-3,5-di-
         (tert-butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[2,4-dimethyl-4-phenoxyvalerianoxy]-3,5-
         di(tert-butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[2,4-dimethyl-4-phenoxy-2-pentenoyloxy]-
25
         3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-4-methylvalerian-
         oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
```

2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-2,4-dimethyl-valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-2,4-dimethyl-2-pentenoyloxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
2,2-Bis[4-[4-(4-chloro-2-methylphenoxy)-2,4-dimethylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-propane
2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)butyroxy]-3,5-di-(tert-butyl)phenylthio]propane.

10

- claim 5. Products in accordance with the first composed of the following compounds: 2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-4-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane 15 2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-oxo-4-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane 2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-2,4-dimethylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-oxo-2,4-dimethyl-valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  2,2-Bis[4-[4-(4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-2-methyl-valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-hydroxy-4-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-propane
  - 2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-oxo-4-methyl-valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

```
2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-hydroxy-2-
         methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-
         propane
         2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-oxo-2-methyl-
 5
         valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-hydroxy-2,4-
         dimethylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenyl-
         thio]propane
         2,2-Bis[4-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-3-oxo-2,4-di-
         methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-
10
         propane
         2,2-Bis[4-[4-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-3-
         hydroxy-4-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)-
         phenylthio]propane
15
         2,2-Bis[4-[4-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-3-
         hydroxy-2-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)-
         phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[4-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-3-oxo-4-
         methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-
20
         propane
         2,2-Bis[4-[4-(4-(trifluoromethyl)phenoxy)-3-oxo-2-
         methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-
         propane
         2,2-Bis[4-[4-(2,4-dimethylphenoxy)-3-hydroxy-4-
         methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-
25
         propane
         2,2-Bis[4-[4-(2,4-dimethylphenoxy)-3-oxo-4-methyl-
         valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
```

- 2,2-Bis[4-[4-(2,4-dimethylphenoxy)-3-hydroxy-2-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-propane
- 2,2-Bis[4-[4-(2,4-dimethylphenoxy)-3-oxo-2-methyl-valerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-4-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenyl-thio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-3-hydroxy-2-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenyl-

thio]propane

- 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-3-oxo-4-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-propane
- 2,2-Bis[4-[4-(2-methyl-4-chlorophenoxy)-3-oxo-2-methylvalerianoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-propane.
- 6. Products in accordance with the first claim
  composed of the following compounds:
  - 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(2-methyl-4-chlorophenoxy)- $\alpha$ -(4-chlorophenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenyl-thio]propane
  - 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(2-methyl-4-chlorophenoxy)- $\alpha$ -(4-(tri-
- 25 fluoromethyl)phenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

```
2,2-Bis[4-[\alpha-(2,4-dichlorophenoxy)-\alpha-(4-chlorophenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-propane
```

2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(2,4-dimethylphenoxy)- $\alpha$ -(4-chlorophenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-propane

5

- 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(4-chlorophenoxy)- $\alpha$ -(4-chlorophenyl)-acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(2,4-dimethylphenoxy)- $\alpha$ -(4-chloro-
- phenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  - 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(4-(trifluoromethyl)phenoxy)- $\alpha$ -(4-chlorophenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenyl-thio]propane
- 2,2-Bis[4-[ $\alpha$ -(2-methyl-4-(trifluoromethyl)-phenoxy)- $\alpha$ -(4-chlorophenyl)acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane.
- 7. Products in accordance with the first claim composed of the following compounds:

  2,2-Bis[4-[2-(6-cyclohexyl-2-naphthyl)oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-propane

  2,2-Bis[4-[2-[6-(3-hydroxycyclohexyl)-2-
- 25 naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

2,2-Bis[4-[2-[6-(3-hydroxy-3-methylcyclohexyl)-2-naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

2,2-Bis[4-[2-[6-(3-hydroxy-1-cyclohexenyl)-2-naphthyl)oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

2,2-Bis[4-[2-[6-(3-hydroxy-3-ethylcyclohexyl)-2-naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-

2,2-Bis[4[2-[6-(3-hydroxy-3-vinylcyclohexyl)-2-naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

butyl)phenylthio]propane

2,2-Bis[4-[(6-cyclohexyl-2-naphthyl)oxyacetoxy]3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

2,2-Bis[4-[[6-(3-oxocyclohexyl)-2-naphthyl]oxy-acetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
2,2-Bis[4-[2-[6-(3-oxocyclohexyl)-2-naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]-propane

2, 2-Bis[4-[[6-(3-oxo-1-cyclohexenyl)-2-naphthyl]oxyacetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
2,2-Bis[4-[2-[6-(3-oxo-1-cyclohexenyl)-2naphthyl]oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tertbutyl)phenylthio]propane.

25

5

8. Industrial product in accordance with the first claim composed of 2,2-bis[4-[2-[4-(1-tetra-

linyl)phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tertbutyl)phenylthio]propane.

9. accordance with the first claim Products in composed of the following compounds: 5 1,1-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane 1,1-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]ethane 10 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]butane 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetraliny])phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]hexane 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methyl-15 propionoxy]-3,5-di(tert-amyl)phenylthio]propane 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane 2.2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenyl-20 thio]propane 1,1-Bis [4-[2-[4-(1-tetraliny])] phenoxy]-2-methylpropionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]ethane 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methyl-25 propionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenyl-

thio]pentane.

- 10. Products in accordance with the first claim
   composed of the following compounds:
   2,2-Bis[4-[4-(1-tetralinyl)phenoxyacetoxy]-3,5-di (tert-butyl)phenylthio]propane
- 5 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]propionoxy]3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-methyl-

propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

- 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-ethylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]-2-ethyl-butyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

  2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]butyroxy]
  3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
- 2,2-Bis[4-[5-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]valerian-oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

  2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]valerian-oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

  2,2-Bis[4-[2-[4-(1-tetralinyl)phenoxy]acryloyl-oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane.
  - 11. Industrial product in accordance with the first claim composed of 2,2-bis[4-[2-(2-methyl-5-benzo-furyl)oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)-phenylthio]propane.

25

12. Industrial products in accordance with the first claim composed of the following compounds:

1,1-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)]]propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane 1,1-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)]]propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]ethane 5 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)]]propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]butane 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)]]propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]hexane 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)]]propionoxy]-3,5-di(tert-amyl)phenylthio]propane 10 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)]]propionoxy]-3-methyl-5-(tert-butyl)phenylthio]propane 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)]]propionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]-15 propane 1,1-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)]]propionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]ethane 2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)]]20 propionoxy]-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio]pentane.

13. Industrial products in accordance with the first

25 claim composed of the following compounds:

2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxyacetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane

```
2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxypropionoxy]-3,5-di-
         (tert-butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxy-2-methylpropion-
         oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
5
         2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxy-2-ethylpropionoxy]-
         3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxy-2-ethylbutyroxy]-
         3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxy-2-methylbutyroxy]-
10
         3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[2-(5-benzofuryl)oxybutyroxy]-3,5-di-
         (tert-butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[4-(5-benzofuryl)] oxybutyroxy]-3,5-di-
         (tert-butyl)phenylthio]propane
15
         2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)]]
         propionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxy-2-ethyl-
         butyroxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)] oxyacetoxy]
20
         3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxypropion-
         oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxybutyroxy]-
         3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
25
         2,2-Bis[4-[4-(2-methyl-5-benzofuryl)oxybutyroxy]-
         3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
         2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxyvalerian-
         oxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
```

- 2,2-Bis[4-[3-(2-methyl-5-benzofuryl)oxypropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  2,2-Bis[4-[2-(2-methyl-5-benzofuryl)oxyacryloyloxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  5 2,2-Bis[4-[2-(2-ethyl-5-benzofuryl)oxy-2-methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  2,2-Bis[4-[2-(2-isopropyl-5-benzofuryl)oxyacetoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane
  2,2-Bis[4-[2-(2-isopropyl-5-benzofuryl)oxy-2methylpropionoxy]-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane.
- 14. Industrial product in accordance with the first claim composed of 2,2-bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)propane.

2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3,5-di(tert-amyl)phenyl-

thio)hexane

thio) propane

```
2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3-methyl-5-(tert-butyl)-
phenylthio)propane

2.2-Bis(4-nicotinoyloxy-3-isopropyl-5-(tert-
```

2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3-isopropyl-5-(tertbutyl)phenylthio)propane

- 5 1,1-Bis(4-nicotinoyloxy-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio)ethane
  2,2-Bis(4-nicotinoyloxy-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio)pentane.
- 10 16. Industrial products in accordance with the first claim composed of the following compounds:

2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)-phenylthio)propane

1,1-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)-

15 phenylthio) propane

1,1-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)ethane

2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)-phenylthio)butane

20 2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio)hexane

2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3,5-di(tert-amyl)-phenylthio)propane

2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3-methyl-5-(tert-

25 butyl)phenylthio)propane

2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3-isopropyl-5-(tert-butyl)phenylthio)propane 1,1-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3-isopropyl-5(tert-butyl)phenylthio)ethane
2,2-Bis(4-(N-oxynicotinoyloxy)-3-isopropyl-5(tert-butyl)phenylthio)pentane.

5

- 17. Industrial product in accordance with the first claim composed of 2,2-bis[4-(5-thiazolylcarbonyl-oxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]propane.
- 10 18. Industrial products in accordance with the first claim composed of the following compounds: 1,1-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tertbutyl)phenylthio]propane

1,1-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-

- butyl)phenylthio]ethane
  - 2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]butane
  - 2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-butyl)phenylthio]hexane
- 2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3,5-di(tert-amyl)phenylthio]propane
  - 2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3-methyl-5(tert-butyl)phenylthio]propane
  - 2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3-isopropyl-5-
- 25 (tert-butyl)phenylthio]propane
  - 1,1-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3-isopropyl-5(tert-butyl)phenylthio]ethane

2,2-Bis[4-(5-thiazolylcarbonyloxy)-3-isopropyl-5(tert-butyl)phenylthio]pentane.

19. Manufacturing process consisting of the action of
a halide or an anhydride derived from an acid of
general formula X-COOH, X being as said in the
first claim, on a bis(4-hydroxyphenylthio)alkane
defined by the following general formula VII:

10

in which R', R", R"' and R"" are as said in the first claim.

- 15 20. Process in accordance with Claim 19, characterized by the presence, in the reaction medium, of an inorganic base or of a tertiary amine or of a tertiary nitrogenous heterocycle.
- 20 21. Process in accordance with Claim 19, characterized by the use of an O-metallic derivative of the bis(4-hydroxyphenylthio)alkane of formula VII.